



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 647 885 A1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

DS

⑬ Anmeldenummer: **94115366.0**

⑮ Int. Cl.<sup>6</sup>: **G03G 7/00, G03G 9/09,  
B41M 1/34, C04B 41/81,  
C03C 17/04**

⑭ Anmeldetag: **29.09.94**

⑯ Priorität: **07.10.93 DE 4334239  
15.04.94 DE 4413168**

⑰ Anmelder: **Zimmer, Michael  
Gräfinthalerstrasse 36  
D-66399 Mandelbachtal (DE)**

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.04.95 Patentblatt 95/15**

⑱ Erfinder: **Zimmer, Michael  
Gräfinthalerstrasse 36  
D-66399 Mandelbachtal (DE)**

⑲ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**

⑳ Vertreter: **Kindler, Matthias, Dr. et al  
HOFFMANN, EITLE & PARTNER,  
Patent- und Rechtsanwälte,  
Arabellastrasse 4  
D-81925 München (DE)**

⑳ **Dekorierte Keramik- und Glaserzeugnisse, Verfahren zu deren Herstellung und keramische Farbzusammensetzungen zur Durchführung des Verfahrens.**

⑳ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von dekorierten Keramik- und Glaserzeugnissen, gemäß dem eine keramische Farbzusammensetzung, die feine Teilchen beinhaltet, welche keramische Pigmente und Bindemittelharz(e) sowie gegebenenfalls weitere Additive umfassen, mittels eines elektrofotografischen Reproduktionsverfahrens auf ein Transfermittel, z.B. ein mit Gummi-Arabikum beschichtetes Papier, aufgetragen wird, das mit der keramischen Farbzusammensetzung beschichtete Transfermittel auf das Keramik- oder Glaserzeugnis aufgebracht wird, und nach Entfernen des Transfermittels die keramische Farbzusammensetzung durch Brennen mit dem Keramik- oder Glaserzeugnis verbunden wird. Die Erfindung beinhaltet weiterhin nach dem obigen Verfahren erhältliche, dekorierte Keramik- oder Glaserzeugnisse, sowie eine keramische Farbzusammensetzung der oben genannten Art.

EP 0 647 885 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von dekorierten Keramik- und Glaserzeugnissen, nach diesem Verfahren erhältliche, dekorierte Keramik- und Glaserzeugnisse sowie keramische Farbzusammensetzungen zur Durchführung des Verfahrens.

Bei den bekannten Verfahren der eingangs genannten Gattung werden keramische Buntdrucke mittels des Siebdruckverfahrens und in seltenen Fällen auch mittels des Offsetdruckverfahrens auf ein Keramik- oder Glaserzeugnis aufgebracht.

Bei dem im allgemeinen verwendeten Siebdruckverfahren muß zunächst eine Siebdruckschablone hergestellt werden. Dazu wird das Sieb aus feinmaschigem Textil- oder Drahtgewebe, das über einen Druckrahmen gespannt wird, an den bildfreien Stellen mit einer aus Papier geschnittenen, mit Fettusche gezeichneten oder fotografisch hergestellten Schablone abgedeckt. Mittels dieser Siebdruckschablone werden dann die keramischen Farben auf ein Transfermittel, wie z.B. ein mit Gummi-Arabikum beschichtetes Papier, aufgebracht. Dieses derart vorbereitete Transfermittel wird daraufhin auf das Keramik- oder Glaserzeugnis an gewünschter Position aufgelegt und angefeuchtet, wodurch sich das Papier unter Belassung der Farben auf dem Erzeugnis entfernen läßt. Schließlich wird dann das Erzeugnis in an sich bekannter Weise gebrannt, was zu einer Verschmelzung der keramischen Farben mit dem Erzeugnis führt. Es wird somit ein dauerhafter Druck auf dem Keramik- bzw. Glaserzeugnis erzielt.

Die Herstellung der Siebdruckschablone bei dem bekannten Verfahren ist sehr aufwendig und für Einzelanfertigungen unrentabel. Zudem muß mit Hilfe einer Rakel die Druckfarbe durch die offenen Stellen der Siebdruckschablone manuell oder in Siebdruckmaschinen auf den Bedruckstoff, d.h. das Transfermittel, aufgebracht werden. Das Siebdruckverfahren ist weiterhin ein Naßverfahren, bei dem mit Drucköl angepastete, keramische Farbpigmente als Druckfarbe eingesetzt werden, so daß relativ große und teure Maschinen mit Trocknern in klimatisierten Räumen notwendig sind, und weiterhin, insbesondere im Hinblick auf die beim Herstellungsprozeß benötigten Lösungsmittel, große Arbeitsschutz- und Umweltprobleme bestehen. Die in dem Drucköl vorhandenen Lösungsmittel verdampfen relativ leicht, so daß aufwendige und teure Arbeitsschutzmaßnahmen getroffen werden müssen, und zum anderen separate Filterungsanlagen erforderlich sind. Überdies sind beim Siebdruckverfahren, wie auch beim Offsetdruckverfahren, mehrere hintereinander geschaltete Druckvorgänge für die verschiedenen Farben (z.B. Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz) erforderlich, was weiterhin zu sehr groß ausgestalteten Anlagen führt.

Des Weiteren besteht bei den bekannten Druckverfahren das Problem, daß die Reproduzierbarkeit der Farben bei einer größeren Stückzahl nicht mehr gewährleistet werden kann, und zudem bereits nach einer geringen Stückzahl, d.h. in etwa nach 100 Druckvorgängen, die Siebdruckschablone gereinigt werden muß.

Zum anderen ist bei dem Siebdruckverfahren das Auflösungsvermögen des aufgebrachten Buntdrucks durch das Raster der Siebdruckschablone begrenzt. Dies führt dazu, daß die bedruckten Keramik- oder Glaserzeugnisse häufig bezüglich der Glätte, der Homogenität und der Auflösung des Farbdrucks nicht zufriedenstellend sind. Weiterhin müssen häufig, um eine gewünschte Glätte erzeugen zu können, mehrere Sonderfarben verwendet werden.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von dekorierten Keramik- und Glaserzeugnissen zu schaffen, das die oben genannten Probleme der im Stand der Technik bekannten Druckverfahren überwindet. Weiterhin soll ein dekoriertes Keramik- und Glaserzeugnis bereitgestellt werden, das hinsichtlich der Glätte, der Feinheit und der Auflösung des Dekors (des Drucks) den bekannten Erzeugnissen überlegen ist. Schließlich soll eine keramische Farbzusammensetzung geschaffen werden, die für die Durchführung des obigen Verfahrens und zur Herstellung der gewünschten, dekorierten Keramik- und Glaserzeugnisse geeignet ist.

Die Lösung der obigen Aufgabe(n) besteht in einem Verfahren zur Herstellung von dekorierten Keramik- und Glaserzeugnissen, gemäß dem keramische Farbzusammensetzungen auf ein Transfermittel aufgetragen werden, das mit den keramischen Farbzusammensetzungen beschichtete Transfermittel auf das Keramik- bzw. Glaserzeugnis aufgebracht wird, und, nach Entfernen des Transfermittels, die keramischen Farbzusammensetzungen durch Brennen mit dem Erzeugnis verbunden werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die keramischen Farbzusammensetzungen feine Teilchen beinhalten, die jeweils keramische Pigmente und Bindemittelharz(e) umfassen, und mittels eines elektrofotografischen Reproduktionsverfahrens (Elektrokopierverfahrens) auf das Transfermittel aufgetragen werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren dekorierten Keramikerzeugnisse betreffen insbesondere die aus Ton oder tonmineralhaltigen Mischungen geformten und gebrannten Erzeugnisse. Weitere bevorzugte Keramikerzeugnisse beinhalten auch Produkte aus sonderkeramischen Werkstoffen, wie z.B. verschiedenste pulverförmige Materialien (z.B. Metalloxide), die nicht silikatischer Natur sind. Beispielhaft können die Keramikerzeugnisse Waren aus Porzellan, Steingut, aber auch aus son-

derkeramischen Stoffen, wie Steatit, Rutil, Cordierit und Cermets, darstellen. Das Keramikerzeugnis kann weiterhin vor dem Dekorieren mit einer Glasur versehen werden, oder die Glasur kann nach dem Dekorieren aufgebracht werden. Glaserzeugnisse umfassen im Rahmen der Erfindung alle aus einer Glasmasse hergestellten Erzeugnisse oder Erzeugnisse mit einer Glasoberfläche. Insbesondere sollen hierbei Glaserzeugnisse erwähnt werden, die aus einfachen und zusammengesetzten Silikaten von Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Barium, Zink und Blei bestehen. Diese Gläser sind auf feurig-flammendem Wege entstanden, und die abgekühlten Schmelzen bestehen im wesentlichen aus Siliciumdioxid, Calciumoxid und Natriumoxid, wobei Spezialgläser daneben auch größere Mengen von Bortrioxid, Phosphorpentoxid, Bariumoxid, Kaliumoxid, Lithiumoxid, Zirconoxid oder Bleioxid enthalten können. Siliciumdioxid, Boroxid und Phosphorpentoxid sind die eigentlichen Glasbildner, die auch die Grundlage des Emailles bilden. Dementsprechend sollen unter dem Begriff "Glaserzeugnisse" auch Emailleerzeugnisse verstanden werden.

Die gemäß der Erfindung zu verwendenden keramischen Pigmente sind allgemein temperaturbeständige Materialien, die zur Herstellung von farbigen Überzügen und zur feuerbeständigen Einfärbung von Keramik- oder Glaserzeugnissen verwendet werden können. Die keramischen Pigmente im Sinne der Erfindung sind im allgemeinen keramische Farbkörper anorganischer Natur mit ausgezeichneter Feuerfestigkeit.

Beispielhaft können als keramische Farbkörper Verbindungen von Oxiden der Übergangselemente miteinander oder mit Metalloxiden von Elementen der Hauptgruppen des Periodensystems genannt werden. Diese Verbindungen sind im allgemeinen nach dem Spinell-Typ aufgebaut. Die oben erwähnten keramischen Farbkörper vom Spinell-Typ werden z.B. durch Mischen von zweiwertigen Metalloxiden (z.B. MgO, ZnO, CoO, FeO) in stöchiometrischem Verhältnis mit einem dreiwertigen Metalloxid (z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und anschließendem Glühen dieser Mischungen erhalten.

Weiterhin können beispielhaft farblose Verbindungen, wie Zirconsilikat, Zirconoxid oder Zinnoxid genannt werden, in deren Kristallgitter färbende Ionen der Übergangsmetalle eingebaut sind, wie es z.B. in Zirconvanadinblau, in Zirconpraesodymgelb, in Zinnvanadiegelb und in Zirconeisenrosa der Fall ist. Weiterhin sollen Einschlußfarbkörper genannt werden, bei denen intensive Pigmente, z.B. Cadmiumsulphoselenid, umhüllt werden von einer farblosen, aber sehr brennstabilen Verbindung, wie Zirconsilikat oder Zinnoxid. Die obigen keramischen Farbkörper werden allgemein als Verbindungen des Zirkonsilikat-Typs bezeichnet.

Gemäß dem erfindungsgemäß Verfahren werden die keramischen Pigmente zu einer keramischen Farbzusammensetzung (Toner) verarbeitet, die die genannten keramischen Pigmente und ein geeignetes Bindemittelharz umfaßt. Dieser Toner beinhaltet feine Teilchen, die im allgemeinen jeweils ein Bindemittelharz und ein keramisches Pigment, das in dem Harz dispergiert ist, umfassen. Die Teilchen weisen hierbei vorzugsweise eine Größe (einen Durchmesser) von 1 bis 50  $\mu\text{m}$  auf, wobei eine durchschnittliche Teilchengröße von 5  $\mu\text{m}$  besonders bevorzugt ist. Der Anteil des keramischen Pigments in dem Toner beträgt weiterhin vorteilhafterweise 10 bis 70 Gew.%. Die Teilchen sind weiterhin vorzugsweise jeweils so aufgebaut, daß ein Kern aus keramischen Pigmenten gebildet ist, der von Bindemittelharz(en) umhüllt ist.

Der obige Toner wird z.B. hergestellt, indem man das keramische Pigment und das Bindemittelharz innig vermischt, die erhaltene Mischung in der Schmelze knetet, abkühlt, pulverisiert und zu der gewünschten Teilchengröße klassiert.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittelharze müssen beim späteren Brennvorgang rückstandslos verbrennen, müssen weiterhin in ihrer Elastizität so eingestellt werden, daß sie die gewünschte Menge an keramischen Farbpigmenten aufnehmen können und beim Mahlen (Pulverisieren) der Mischung nicht brechen, und besitzen vorzugsweise eine Schmelztemperatur von ungefähr 140 °C. Die Sprödigkeit des Harzes und seine Schmelztemperatur können insbesondere durch eine geeignete Gestaltung des Molekulargewichts, der Zusammensetzung und des Vernetzungsgrades eingestellt werden.

Das erfindungsgemäß zu verwendende Bindemittelharz ist hierbei vorzugsweise aus Vinylmonomeren aufgebaut. Spezielle Beispiele für Vinylmonomere beinhalten: Styrol und dessen Derivate, wie z.B. Styrol, ortho-Methylstyrol, meta-Methylstyrol, para-Methylstyrol, para-Methoxystyrol und para-Ethylstyrol; Methacrylsäureester, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, n-Octylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat; Acrylsäureester, wie z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Propylacrylat, n-Octylacrylat, Dodecylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, 2-Chloroethylacrylat und Phenylacrylat; Derivate von Acrylsäure und Methacrylsäure, wie Acrylnitril, Methacrylnitril und Acrylamid. Weitere Beispiele sind durch Dicarbonäuren mit einer Doppelbindung und deren Derivate, wie z.B. Maleinsäure, Monobutylmaleat, Dibutylmaleat, Monomethylmaleat und Dimethylmaleat; Vinylester, wie z.B. Vinylchlorid, Vinylacetat und Vi-

nylbenzoat; Vinylketone, wie z.B. Vinylmethylketon oder Vinylethylketon; und Vinylether, wie z.B. Vinylmethylether, Vinylethylether und Vinylisobutylether, gegeben. Diese Monomere können entweder einzeln oder in einer Mischung von zwei oder mehreren (co)polymerisiert werden. Hierbei ist es besonders bevorzugt, Styrol oder seine Derivate alleine oder in Kombination mit anderen der obigen Monomere oder Esterderivate zu verwenden. Weiterhin können auch Polyurethane, Polyamide, Epoxyharze, Terpenharze, phenolische Harze, aliphatische oder alizyklische Kohlenwasserstoffharze, aromatische Petroleumharze, chlorierte Paraffine und Paraffinwachse geeignet sein. Auch können mehrere der obigen Bindemittelharze in Kombination eingesetzt werden.

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann die keramische Farbzusammensetzung (Toner) weiterhin Ladungssteuerungsmittel und/oder ein Mittel zur Verbesserung der Fließfähigkeit enthalten. Beispiele für Ladungssteuerungsmittel sind durch Ruß, Eisenschwarz, Graphit, Nikrosin, Metallkomplexe von Monoazofarbstoffen, Hansagelb, Benzidinbelb und verschiedene Lackpigmente gegeben. Die Fließfähigkeit kann z.B. durch hydrophobes, kolloidales Siliciumdioxid verbessert werden. Die obigen Mittel werden vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.%, und insbesondere bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.%, dem Toner zugegeben.

Weiterhin ist es auch möglich, daß der Toner magnetische Teilchen, wie z.B. Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt und Chrom, Magnetit, Hematit, verschiedene Ferrite, Manganlegierungen und andere ferromagnetische Legierungen, enthält.

Schließlich ist es auch möglich, einen sogenannten Zweikomponententoner zu verwenden, der neben dem keramischen Farbpigment, dem Bindemittelharz und gegebenenfalls den oben genannten Additiven Trägerteilchen enthält, die z.B. durch Eisenpulver oder Glasperlen dargestellt werden können.

Als Transfermittel wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise ein Papierträger verwendet, der mit Gummi-Arabikum, Polyvinylacetat oder Wachs beschichtet ist. Insbesondere bevorzugt ist ein mit Gummi-Arabikum beschichteter Papierträger, da sich in diesem Fall das Transfermittel auf sehr einfache Weise durch Anfeuchten mit Wasser, wobei sich das Gummi-Arabikum von dem Trägerpapier löst, und anschließendem Wegziehen des Trägerpapiers entfernen läßt, wobei eine kopierte, keramische Farbzusammensetzung auf dem zu bedruckenden Keramik- oder Glaserzeugnis zurückbleibt.

Gemäß dem beanspruchten Verfahren wird die keramische Farbzusammensetzung auf das Transfermittel über ein elektrofotografisches Reproduktionsverfahren aufgebracht. Dieses Verfahren be-

ruht auf fotoelektrischen und elektrostatischen Effekten und wird daher auch elektrostatisches Kopierverfahren genannt.

Das obige Verfahren umfaßt im allgemeinen die Schritte der Erzeugung eines elektrischen latenten Bildes bzw. Ladungsbildes auf einem lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterial, das im allgemeinen ein fotoleitfähiges Material enthält; der darauf folgenden Entwicklung des latenten Bildes bzw. des Ladungsbildes mit der erfindungsgemäß eingesetzten keramischen Farbzusammensetzung, die als Toner fungiert; der Übertragung des erhaltenen Tonerbildes auf ein Bildempfangsmaterial (späteres Transfermittel), wie z.B. Papier; und des Fixierens des Tonerbildes z.B. unter Anwendung von Wärme, Druck oder Lösungsmitteldampf, wodurch eine Kopie erhalten wird. Zum Sichtbarmachen von elektrischen latenten Bildern bzw. Ladungsbildern sind verschiedene Entwicklungsverfahren bekannt, beispielsweise das Magnetbürstenverfahren, das Kaskadenentwicklungsverfahren, das Pelzbürstenverfahren, das Pulverwolkenverfahren, das Kontaktentwicklungsverfahren, das Übersprungentwicklungsverfahren und das Magnet-Dry-Verfahren. Farbige Kopien werden durch mehrmalige, hintereinander durchgeführte Reproduktionsvorgänge erreicht, wobei mehrere keramische Farbzusammensetzungen der entsprechenden Farbe (z.B. Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz) verwendet werden.

Für die Durchführung des oben dargestellten elektrofotografischen Reproduktionsverfahrens erweist sich ein Laserdrucker, wie z.B. Canon CLC 350, als sehr vorteilhaft. Hierbei ist es günstig, die Temperatur an der Walze auf etwa 145 bis 150 °C einzustellen, und die Laserleistung, die Entladungskorona, das Kontrastpotential und den Tonerauftrag möglichst hoch einzustellen. Die optimalen Verfahrensbedingungen können, in Abhängigkeit von der eingesetzten Kopiervorrichtung, durch einfache Versuche optimiert werden.

Da die für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten keramischen Farbzusammensetzungen im allgemeinen eine geringe Farbintensität aufweisen, ist es vorteilhaft, diese als Toner fungierenden Farbzusammensetzungen mit einer hohen Dicke auf das Transfermittel (Bildempfangsmaterial) aufzutragen. Üblicherweise liegt die Schichtdicke des Tonerauftrags von vier übereinander liegenden Farben bei elektrofotografischen Reproduktionsverfahren, wie z.B. dem Laserdrucken, im Bereich von einigen 1/100 mm. Im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hat es sich jedoch aufgrund der Farbintensität der keramischen Farbzusammensetzungen als vorteilhaft erwiesen, die Schichtdicke des Tonerauftrags auf einen Bereich von 0,1 mm - 3 mm, vorzugsweise 0,3 mm - 0,6 mm, zu erhöhen, wenn vier keramische Farbzusammensetzungen der entsprechenden

Farbe (z.B. Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz) übereinander gelegt werden.

Bei einer solch hohen Schichtdicke des Tonauftrags ist es dann besonders vorteilhaft, den Fixierungsvorgang üblicher, elektrofotografischer Reproduktionsverfahren zu modifizieren. Beim üblichen Kopiervorgang wird zum Fixieren des Toners das mit dem Toner beschichtete Bildempfangsmaterial (z.B. Papier) durch heiße Fixierwalzen gepreßt, um so Toner und Bildempfangsmaterial (Papier) zu verbinden und um den benötigten Glanz zu erreichen. Bei extrem dicken Tonerlagen können jedoch die Farbschichten beim Pressen durch die Walzen plattgedrückt werden, und das Bild wird beschädigt. Weiterhin ist es auch möglich, daß die Wärme beim Fixieren nicht mehr ausreichend durch die dicke Tonerschicht dringt, so daß sich der Toner nicht mehr vollständig mit dem Bildempfangsmaterial (späteres Transfermittel) verbindet, und somit Hohlräume zwischen Toner und Bildempfangsmaterial, z.B. Papier, entstehen. Beim keramischen Brennen bilden sich dann unter diesen Hohlräumen Gase, so daß Blasen entstehen und das gebrannte Keramik- oder Glaserzeugnis fehlerhaft wird. Weiterhin wird häufig beim Fixierungsvorgang ein Fixierölfilm auf den Heizwalzen verwendet, um das fixierte Material sauber von den Walzen lösen zu können. Dieser Fixierfilm kann jedoch einen späteren Auftrag von Klarlack zum zusätzlichen Fixieren der Farbzusammensetzungen auf dem Transfermittel behindern, wenn er den Lack abstößt.

Die oben beschriebenen, nachteiligen Eigenschaften lassen sich jedoch verhindern, wenn man bei dem elektrofotografischen Reproduktionsvorgang keine heißen Fixierwalzen einsetzt, sondern das mittels der keramischen Farbzusammensetzungen erzeugte Tonerbild nach der Übertragung auf das Transfermittel drucklos unter Anwendung von Wärme fixiert. Hierbei kann man das mit den keramischen Farbzusammensetzungen beschichtete Transfermittel über ein Transportband unter Heizstrahlern oder durch einen Ofen laufen lassen. Als Fixiertemperatur hat sich hierbei ein Wert von 200 °C als günstig erwiesen.

Das Mischungsverhältnis zwischen Toner und Entwickler liegt bei den elektrofotografischen Reproduktionsverfahren üblicherweise bei 20 Gew.% Toner. Werden die keramischen Farbzusammensetzungen jedoch in einer Schichtdicke von 0,1 mm oder mehr auf das Transfermittel aufgetragen, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Mischungsverhältnis auf einen Bereich zwischen 30 Gew.% und 80 Gew.% Toner einzustellen.

Durch Einlesen der Daten des gewünschten, auf dem Keramik- oder Glaserzeugnis aufzubringenden Bildes mittels eines digitalen Farbscanners und Übertragung dieser Daten mittels eines Personal Computers in den Bildspeicher der elektrofotografischen Reproduktionseinrichtung wird vorteilhaftweise dem Benutzer erstmals die Möglichkeit gegeben, auch bei nur sehr geringen herzustellenden Stückzahlen Änderungen, wie z.B. in der Farbabstufung, der Rasterung, vorzunehmen. Auch können alle mittels der heutigen Computertechnologie möglichen Grafiken und/oder Änderungen direkt auf das Transfermittel übertragen werden.

5 In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die keramische Farbzusammensetzung nach dem Aufbringen auf dem Transfermittel durch einen Klarlack, der beim Brennen rückstandslos verbrennt, zusätzlich fixiert werden. Dadurch wird verhindert, daß sich die keramische Farbzusammensetzung beim Auflegen des Transfermittels auf das Keramik- oder Glaserzeugnis verwischt oder anderweitig beschädigt wird.

10 Der nach dem Entfernen des Transfermittels stattfindende, abschließende Brennschritt erfolgt in Abhängigkeit von dem Material des Keramik- bzw. Glaserzeugnisses im allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 800 bis 1500 °C.

15 Mit dem oben dargestellten, erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, die im Stand der Technik bestehenden Nachteile des Siebdruckverfahrens zu überwinden. Es entfällt die bisher notwendige Reinigung von Siebdruckschablonen und die Verwendung von Lösungsmitteln mit den bekannten Nachteilen. Es sind keine großen Klimatisierungsanlagen und Schutzvorrichtungen für das Arbeitspersonal zwingend notwendig, und es besteht somit auch erstmals die Möglichkeit, zum Beispiel in einem Einzelhandelsgeschäft, auf einem mit der erfindungsgemäßen keramischen Zusammensetzung (Toner) arbeitenden Farbkopierer Teller, Porzellanerzeugnisse oder andere Produkte nach den Wünschen des Kunden zu verzieren.

20 Weiterhin kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren unabhängig von der Stückzahl sehr kostengünstig das gewünschte, aufzubringende Bild erstellt werden. Die Kosten für die Erstellung von Großserien, wie z.B. bei der Fliesenherstellung, werden stark verringert. Auch bei sehr geringen Stückzahlen ist es nunmehr möglich, verschiedene Änderungen, wie z.B. Farbwahl oder Rasterung, vorzunehmen, da die Abbildung im Computer verarbeitbar ist und keine extra neuen Schablonen hergestellt werden müssen. Dadurch ist das erfindungsgemäße Verfahren um vieles einfacher und billiger als die bekannten Verfahren.

25 40 45 50 55 Die Erfindung beinhaltet weiterhin nach dem obigen Verfahren erhältliche, dekorierte Keramik- und Glaserzeugnisse. Diese zeichnen sich gegenüber den durch das bekannte Siebdruckverfahren (oder Offsetdruckverfahren) erhaltenen Produkten durch die folgenden Eigenschaften aus: Die Bildflächen wirken sehr glatt, homogen und ungerastert.

Gegenüber den bekannten bedruckten Erzeugnissen wird eine höhere Feinheit, Glätte und Auflösung erzielt.

Schließlich betrifft die Erfindung eine keramische Farbzusammensetzung, die feine Teilchen beinhaltet, die jeweils keramische Pigmente, Bindemittelharz(e) und gegebenenfalls weitere Additive, wie Mittel zur Ladungssteuerung und Verbesserung der Fließfähigkeit, Trägermaterialien und/oder magnetische Teilchen, umfassen können.

Bei den keramischen Pigmenten handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen des Spinell-Typs oder des Zirconsilikat-Typs.

Das Bindemittelharz weist die Eigenschaften auf, daß es rückstandslos verbrennt, eine ausreichende Elastizität aufweist, um die entsprechende Pigmentmenge zu binden und beim Mahlen (Pulverisieren) der Mischung aus Pigment und Harz nicht zu brechen, und vorzugsweise einen Schmelzpunkt von etwa 140 °C besitzt. Die beiden zuletzt genannten Eigenschaften lassen sich insbesondere über das Molekulargewicht, die Zusammensetzung und den Vernetzungsgrad einstellen.

Das Bindemittelharz ist vorzugsweise aus einem oder mehreren Vinylmonomeren aufgebaut, und umfaßt insbesondere Polymere oder Copolymeren von Styrol oder Derivaten hieron oder auch Esterderivate.

Die Gewichtsmenge des keramischen Farbpigments in der keramischen Farbzusammensetzung beträgt vorzugsweise 10 bis 70%, und die Teilchengröße der keramischen Farbzusammensetzung liegt vorteilhafterweise zwischen 1 und 50 µm und besonders bevorzugt bei etwa 5 µm. Die Teilchen weisen weiterhin vorzugsweise einen Kern aus keramischen Pigmenten auf, der von Bindemittelharz(en) umhüllt ist.

Im folgenden wird zur weiteren Erläuterung und zum besseren Verständnis der Erfindung ein Ausführungsbeispiel unter Bezugnahme auf die beigefügten Figuren näher dargestellt.

Fig. 1: Ablaufplan des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 2: Aufbau eines Teilchens der erfindungsgemäßen, keramischen Farbzusammensetzung.

In der Figur 1 ist eine schematische Darstellung eines Ablaufplans des erfindungsgemäßen Verfahrens gezeigt. Ein Scanner (1), wie z.B. ein DC 3000 hell, ist mittels einer Datenleitung mit einem Personal Computer (2), z.B. einem Apple Quadra 950, verbunden. Dieser Personal Computer (2) wiederum ist mittels einer weiteren Datenleitung mit einem Farblaserdrucker (4) verknüpft, der eine Bildspeichereinrichtung (3), IPU, umfaßt. Als Farblaserdrucker (4) wird beispielhaft ein Canon CLC 350 genannt.

Die auf einem Keramik- oder Glaserzeugnis, z.B. einem Teller, aufzubringende bildliche Darstellung, die z.B. bereits als Fotografie vorliegt, wird über den Scanner (1) aufgenommen. Die entsprechenden Daten werden vom Scanner (1) an den Personal Computer (2) weitergegeben und können dort gegebenenfalls entsprechend den Wünschen des Benutzers geändert werden. Diese Änderungen können die Farbe, die Farbabstufung, Bildausschnittsänderungen und vieles mehr umfassen. Ist ein entsprechendes Bild entworfen, werden diese Daten mittels der Datenleitung an den Farblaserdrucker (4) weitergegeben. Der Farblaserdrucker (4) enthält eine oder mehrere keramische Farbzusammensetzungen der erfindungsgemäßen Art. Entsprechend der im Personal Computer (2) erstellten Vorlage wird ein mit Gummi-Arabikum beschichtetes Papier nacheinander mit den verschiedenen keramischen Farbzusammensetzungen mittels elektrofotografischer Reproduktion beschichtet. Gemäß der Fig. 2 bestehen die Teilchen der keramischen Farbzusammensetzungen aus einem Pigmentkern (5), einer Bindemittelharzhülle (6) und Ladungssteuerungsmitteln (7). Danach wird ein Klarlack auf die auf der Gummi-Arabikum-Beschichtung aufgetragenen keramischen Farbzusammensetzungen aufgebracht, damit diese gegen Verwischen oder Beschädigung geschützt sind. Das mit den keramischen Farbzusammensetzungen versehene, mit Gummi-Arabikum beschichtete Papier wird auf das entsprechende Keramik- oder Glaserzeugnis, z.B. einem Teller, in gewünschter Weise aufgelegt bzw. angebracht. Durch Anfeuchten des Papiers löst sich dieses von der Schicht aus Gummi-Arabikum und läßt sich von dem Keramik- oder Glaserzeugnis leicht wegziehen, so daß nur noch die keramischen Farbzusammensetzungen auf dem Erzeugnis verbleiben. Anschließend wird das Erzeugnis mit den in gewünschter Weise aufgebrachten keramischen Farbzusammensetzungen in einem Ofen in bekannter Weise gebrannt, wodurch die Farben mit der Oberfläche des Erzeugnisses verschmelzen. Der über dieses Verfahren erhältliche bedruckte Teller weist ein Dekor auf, das bezüglich seiner Homogenität, Glätte und Auflösung ausgezeichnet ist.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von dekorierten Keramik- und Glaserzeugnissen, gemäß dem keramische Farbzusammensetzungen auf ein Transfermittel aufgetragen werden, das mit den keramischen Farbzusammensetzungen beschichtete Transfermittel auf das Keramik- bzw. Glaserzeugnis aufgebracht wird, und, nach Entfernen des Transfermittels, die keramischen Farbzusammensetzungen durch Bren-

nen mit dem Erzeugnis verbunden werden, dadurch **gekennzeichnet**, daß die keramischen Farbzusammensetzungen feine Teilchen beinhalten, die jeweils keramische Pigmente und Bindemittelharz(e) umfassen, und mittels eines elektrofotografischen Reproduktionsverfahrens (Elektrokopierverfahren) auf das Transfermittel aufgetragen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß die keramischen Pigmente Farbkörper des Spinell-Typs oder Zirconsilikat-Typs darstellen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Anteil der keramischen Pigmente in der keramischen Farbzusammensetzung 10 bis 70 Gew.% beträgt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die keramischen Pigmente Teilchenkerne bilden, die von Bindemittelharz(en) umhüllt sind.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Bindemittelharz aus einem oder mehreren Vinylmonomeren aufgebaut ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Bindemittelharz aus Styrol oder Derivaten hiervon alleine oder in Kombination mit anderen Vinylmonomeren oder aus Esterderivaten aufgebaut ist.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die feinen Teilchen eine Größe von 1 bis 50  $\mu\text{m}$  aufweisen.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die keramische Farbzusammensetzung weiterhin ein oder mehrere Additive aus der Reihe Ladungssteuerungsmittel, Mittel zur Verbesserung der Fließfähigkeit, magnetische Teilchen und Trägerteilchen umfaßt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Transfermittel ein Papierträger ist, der mit Gummi-Arabikum, Polyvinylacetat oder Wachs beschichtet ist.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die keramischen Farbzusam-

5 mensionen mittels eines Laserdruckers auf das Transfermittel aufgetragen werden.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die keramischen Farbzusammensetzungen in einer Schichtdicke von 0,1 mm - 3 mm, vorzugsweise 0,3 mm - 0,6 mm, auf das Transfermittel aufgetragen werden.

10 12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die keramischen Farbzusammensetzungen nach der Übertragung auf das Transfermittel drucklos unter Anwendung von Wärme fixiert werden.

15 13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß man beim elektrofotografischen Reproduktionsverfahren das Mischungsverhältnis zwischen den keramischen Farbzusammensetzungen und dem Entwickler auf einen Bereich zwischen 30 Gew.% und 80 Gew.% Toner einstellt.

20 14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die keramische Farbzusammensetzung nach dem Aufbringen auf dem Transfermittel zusätzlich durch einen Klarlack fixiert wird.

25 15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die keramische Farbzusammensetzung bei einer Temperatur im Bereich von 800 bis 1500 °C gebrannt wird.

30 16. Dekorierte Keramik- oder Glaserzeugnisse, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der obigen Ansprüche 1 bis 15.

35 17. Keramische Farbzusammensetzung, dadurch **gekennzeichnet**, daß sie feine Teilchen beinhaltet, die jeweils keramische Pigmente, Bindemittelharz(e) und gegebenenfalls ein oder mehrere Additive aus der Reihe Ladungssteuerungsmittel, Mittel zur Verbesserung der Fließfähigkeit, Trägerteilchen und magnetische Teilchen umfassen.

40 18. Keramische Farbzusammensetzung nach Anspruch 17, dadurch **gekennzeichnet**, daß die keramischen Pigmente Verbindungen des Spinell-Typs oder des Zirconsilikat-Typs darstellen.

45 50 55

19. Keramische Farbzusammensetzung nach Anspruch 17 oder 18, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Bindemittelharz aus einem oder mehreren Vinylmonomeren aufgebaut ist. 5

20. Keramische Farbzusammensetzung nach Anspruch 19, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Bindemittelharz aus Styrol oder Derivaten hier von alleine oder in Kombination mit anderen Vinylmonomeren oder aus Esterderivaten aufgebaut ist. 10

21. Keramische Farbzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 20, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Gewichtsmenge des keramischen Farbpigments 10 bis 70% beträgt. 15

22. Keramische Farbzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 21, dadurch **gekennzeichnet**, daß die keramischen Pigmente Teilchenkerne bilden, die von Bindemittelharz(en) umhüllt sind. 20

23. Keramische Farbzusammensetzung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 17 bis 22, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Teilchengröße der keramischen Farbzusammensetzung 1 bis 50 µm beträgt. 25

30

35

40

45

50

55

BEST AVAILABLE COPY

Fig. 1

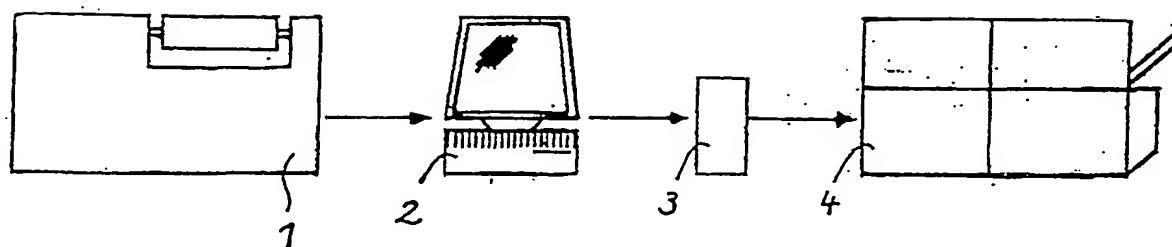
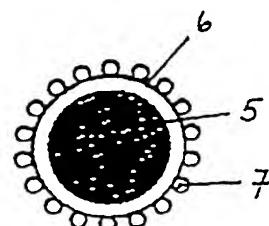


Fig. 2





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 11 5366

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |  |                       |  |                           |  |                       |   |  |  |
|--|--|-----------------------|--|---------------------------|--|-----------------------|---|--|--|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile  | Betrift<br>Anspruch   | KLASSIFIKATION DER<br>ANMELDUNG (Int.Cl.6)                 |                           |  |                       |   |  |  |
| X  | DE-A-40 41 358 (MITTELSTÄDT, M-C)<br>* Spalte 4, Zeile 28 - Spalte 5, Zeile 58;<br>Ansprüche 6-17; Beispiel 5 *<br>* Spalte 6, Zeile 10 - Spalte 7, Zeile 51<br>*<br>---             | 1-17                  | G03G7/00<br>G03G9/09<br>B41M1/34<br>C04B41/81<br>C03C17/04 |                           |  |                       |   |  |  |
| A  | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 7451,<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class G05, AN 74-87732V<br>& JP-A-035 407 (NORITAKE) 2. April 1974<br>* Zusammenfassung *<br>--- | 1                     |  |                           |  |                       |   |  |  |
| A  | DE-C-71 497 (DUNTZE J C)<br>* Seite 1, Spalte 1, Absatz 3 - Seite 1,<br>Spalte 2, Absatz 1 *<br>---  | 1                     |  |                           |  |                       |   |  |  |
| X  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 9, no. 48 (P-338) (1771) 28. Februar<br>1985<br>& JP-A-59 187 353 (MINOLTA) 24. Oktober<br>1984<br>* Zusammenfassung *<br>---                      | 17-23                 |  |                           |  |                       |   |  |  |
| X  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 7, no. 87 (P-190) (1232) 12. April<br>1983<br>& JP-A-58 014 141 (RICOH) 26. Januar 1983<br>* Zusammenfassung *<br>---                              | 17-23                 | G03G<br>B41M<br>C04B<br>C03C<br>B44C                       |                           |  |                       |   |  |  |
| X  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 12, no. 422 (P-783) (3269) 9.<br>November 1988<br>& JP-A-63 157 167 (FUJI) 30. Juni 1988<br>* Zusammenfassung *<br>-----                           | 17-23                 |  |                           |  |                       |   |  |  |
| <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1"> <tr> <td>Recherchenort<br/>DEN HAAG</td> <td>Abschlußdatum der Recherche<br/>30. Januar 1995</td> <td>Prüfer<br/>Vanhecke, H</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>A : technologischer Hintergrund<br/>O : nichtschriftliche Offenbarung<br/>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br/>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> </td> </tr> </table> |  |                       |  | Recherchenort<br>DEN HAAG | Abschlußdatum der Recherche<br>30. Januar 1995 | Prüfer<br>Vanhecke, H | <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>A : technologischer Hintergrund<br/>O : nichtschriftliche Offenbarung<br/>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br/>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> |  |  |
| Recherchenort<br>DEN HAAG  | Abschlußdatum der Recherche<br>30. Januar 1995   | Prüfer<br>Vanhecke, H |  |                           |  |                       |   |  |  |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>A : technologischer Hintergrund<br/>O : nichtschriftliche Offenbarung<br/>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br/>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>  |  |                       |  |                           |  |                       |   |  |  |